UNTERSUCHUNGEN

ÜBER

DIE KRYSTALLINISCHEN FLÜSSIGKEITEN.

HABILITATIONSSCHRIFT

WELCHE

MIT GENEHMIGUNG DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT MARBURG

ZUR ERLANGUNG DER VENIA LEGENDI

SONNABEND DEN 2. MAI 1897, MITTAGS 12 UHR

ÖFFENTLICH VERTEIDIGEN WIRD

RUDOLF SCHENCK,

DR. PHIL.

MARBURG I. H.

1897.

SONDERABDRUCK A.D. „ABHANDLUNGEN DER NATURFORSCHENDEN GESELLSCHAFT ZU HALLE.“

Inhalt.

	Seite
Einleitung	1
Das Untersuchungsmaterial	6
Dichtebestimmungen	7
Molekulare Erniedrigung des Umwandlungspunktes und der Umwandlungswärme	12
Molekulare Oberflächenenergie	17
Schluss	24

Einleitung.

Die Frage nach der Beschaffenheit der Krystallmoleküle hat im Laufe der letzten Jahre die wissenschaftlichen Kreise mehrfach beschäftigt.

Während Bestimmungen des Molekulargewichtes für gasförmige und gelöste Körper schon längst ein wichtiges Hilfsmittel für chemische Forschungen geworden sind, während wir durch die Arbeiten von RAMSAY,[1]) SHIELDS und ASTON über das Molekulargewicht der Flüssigkeiten auf das beste orientiert sind, beschränkt sich unsere Kenntnis von der molekularen Konstitution der krystallisierten Körper auf einige ganz spezielle Fälle.

Es war früher fast allgemein die Annahme verbreitet, dass die Moleküle der Flüssigkeiten sowohl wie die der festen krystallisierten Körper aus Aggregaten von chemischen Molekülen beständen, der Unterschied zwischen Flüssigkeiten und Krystallen wurde zurückgeführt auf die verschiedenen Grössen dieser Molekülcomplexe.

VAN DER WAALS machte es nun in seiner berühmten Abhandlung „Die Kontinuität des flüssigen und gasförmigen Zustandes" sehr wahrscheinlich, dass diese Anschauung nicht richtig ist. Er stellt unter der Annahme, dass im gasförmigen und flüssigen Zustande das Molekulargewicht das gleiche ist, die Abhängigkeit des Volumens von Druck und Temperatur dar durch die Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)\left(v - b\right) = R. T.$$

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. 12, 433, 15, 98.

Löst man nach v auf, so erhält man eine Gleichung die nach v vom dritten Grade ist. Es bestehen also, wenn wir p und T als konstant ansetzen drei Werte von v, welche der Gleichung genügen. Der eine Wert nun kommt dem gasförmigen, der zweite dem flüssigen, der dritte einem sehr labilen bisher völlig unbekannten Zustand zu.

Die Richtigkeit dieser Gleichung ist experimentell untersucht worden und es hat sich herausgestellt, dass sie bei einigen Körpern, den thatsächlichen Verhältnissen entspricht. Es giebt aber Fälle, wo sich eine erhebliche Differenz zwischen Theorie und Erfahrung zeigt. Man nimmt nun an,[1]) dass der Grund dieser Abweichungen die Bildung komplizierter Moleküle sei, hat man doch auch bei gasförmigen Körpern, z. B. dem Dampf der Essigsäure, abnorme Dampfdichten aufgefunden, die kaum anders als durch Bildung von Doppelmolekülen zu erklären sind.

An diese van der Waalssche Theorie und ihre Erweiterung, die Theorie der übereinstimmenden Zustände schliessen sich die Untersuchungen von Ramsay und Shields über das Molekulargewicht der Flüssigkeiten an, auf die wir weiter unten noch etwas näher einzugehen haben.

Diese beiden Forscher fanden, dass für eine sehr grosse Anzahl von Flüssigkeiten das Molekulargewicht mit dem chemischen übereinstimmt. Abweichungen zeigen die hydroxylhaltigen Körper, namentlich die Alkohole und fetten Säuren, aber diese haben ja auch im gasförmigen Zustande die Tendenz komplexe Moleküle zu bilden.

Für die krystallisierten Körper nimmt O. Lehmann[2]) ebenso wie für die Flüssigkeiten an, dass sie chemische Verbindungen verschieden grosser Mengen einfacher chemischer Moleküle seien, er wurde zu dieser Anschauung geführt durch die Betrachtung der Molekularverbindungen, zu denen er die Krystallwasserverbindungen und Doppelsalze rechnet, und er versucht es aus dieser Annahme heraus die Erscheinungen des Schmelzens und Erstarrens zu erklären.

Groth[3]) glaubt ebenfalls auf Grund der elastischen Erscheinungen

---

[1]) cf. Nernst. Theoret Chemie pg. 205.

[2]) Molekularphysik II, 441.

[3]) Ueber die Molekülarbeschaffenheit der Krystalle. München 1888, p. 14.

an Krystallen annehmen zu müssen, dass die Krystallmoleküle aus Komplexen chemischer Moleküle bestehen.

Diesen Anschauungen der sogenannten Molekulartheorie stehen nun aber Erfahrungen entgegen, die durch die Untersuchung isomorpher Mischungen gewonnen wurden. Wir müssen annehmen, dass sich die Komponenten einer solchen Mischung an der Bildung isomorpher Mischkrystalle in gleicher Weise beteiligen und ihre Moleküle in dem Krystall eine gleiche Rolle spielen. Haben wir nun in solchen Mischkrystallen von der einen Komponente wenig, während die andere im grossen Ueberschuss vorhanden ist, so lassen sich auf ein solches System nach VAN T'HOFF die Gesetze der verdünnten Lösungen anwenden, wir haben ja nichts anderes vor uns als eine verdünnte feste Lösung; diese Verhältnisse gestatten uns die Bestimmung des Molekulargewichtes der gelösten Substanz und somit einen Einblick in den Aufbau der Krystalle. Es zeigte sich dabei, dass das Molekulargewicht im krystallisierten Zustand von dem der Flüssigkeiten und Gase nicht verschieden zu sein braucht.

So fand F. W. KÜSTER[1]) bei der Bestimmung des Verhältnisses der Verteilung von β-Naphtol zwischen Wasser und festem Naphtalin, sowie aus der Löslichkeitsverminderung des Naphtols in Wasser durch Zusatz von Naphtalin zum Naphtol, dass beiden Körpern im festen Zustand das Doppelte ihres chemischen Molekulargewichtes zukommt. Ferner berechnete A. FOCK[2]) auf Grund von Messungen über die Löslichkeit der Mischkrystalle einiger isomophor Salzpaare von W. MUTHMANN, O. KUNTZE und M. HERTZ,[3]) dass phosphorsaures und arsensaures Kalium das einfache, Kaliumchlorat und Kaliumpermanganat das doppelte Molekulargewicht im festen Zustande haben. Wir sehen, es herrschen hier ganz ähnliche Verhältnisse wie bei Flüssigkeiten und Gasen.

Einheitliche Krystalle waren bisher der Untersuchung unzugänglich.

Es erschien mir nun für die angegebene Frage von Wichtigkeit zu sein, dass wir Körper kennen, bei denen die krystallinische Beschaffenheit nicht an den festen Aggregatzustand geknüpft ist.

---

1) Ztschr. f. phys. Chem. 17; 357.

2) Ber. der Deutschen Chem. Ges. 28, 2734—2742.

3) Ztschr. f. Krystallogr. 23, 368.

Reinitzer[1]) beobachtete vor einigen Jahren beim Cholesterylbenzoat eine eigentümliche flüssige aber trübe Modifikation, die bei gekreuztem Nicols hell erscheint, also doppeltbrechend ist. Das optische Verhalten dieses Körpers, wie auch das einiger von Gattermann[2]) aufgefundener Substanzen, bei denen ganz ähnliche Erscheinungen auftreten, wurde dann in eingehender Weise von O. Lehmann[3]) untersucht. Dabei zeigte sich nun, dass die fraglichen Modifikationen tropfbar flüssig sind, und dass freie Tröpfchen die Struktur von Sphärokrystallen besitzen, und wie Sphärokrystalle bei gekreuzten Nicols das schwarze Kreuz zeigen.

Es ist also kein Zweifel, dass wir es hier mit flüssigen Krystallen zu thun haben und es bestand die Hoffnung, von ihnen ausgehend etwas näheres über den Aufbau einheitlicher Krystalle zu erfahren, da sie ja als Flüssigkeiten der experimentellen Untersuchung ganz andere Angriffspunkte bieten als starre Körper.

Es ist aber noch ein weiterer Punkt, der diese Körper sehr interessant macht. Erwärmt man nämlich die trübe Flüssigkeit, so gelangt man zu einem Temperaturpunkt, bei welchem die trübe Phase klar wird und beobachtet man diesen Vorgang unter dem Polarisationsmikroskop, so erkennt man, dass dabei aus der doppeltbrechenden eine isotrope Flüssigkeit wird. Allen Beobachtern fiel die Aehnlichkeit dieses Umwandlungspunktes mit einem Schmelzpunkt auf.

Wir haben also hier zwei flüssige isomere Modifikationen. Dass es sich dabei nicht wohl um tautomere oder geometrisch isomere Modifikationen handeln kann, dass ist schon von Gattermann[4]) für die von ihm entdeckten Substanzen, einige p-Azoxyphenoläther sehr wahrscheinlich gemacht worden. Sie sind zu betrachten als physikalisch isomere Modifikationen und stehen zu einander etwa in dem Verhältnis wie der rhombische Schwefel zu dem monoklinen. Sie werden von Lehmann angesprochen als „enantiotrope“ Modifikationen.

---

[1]) Monatschr. f. Chem. 9 (1888) p. 435.

[2]) Ber. der Deutschen Chem. Ges. 23, 1738.

[3]) Ztsch. f. phys. Chem. 4, 462, 5, 427 ff. Ber. der Deutschen Chem. Ges. 23, 1745. Wied. Ann. 40 (1890), 401 ff.

[4]) Ber. der Deutschen Chem. Ges. 23, 1737.

Auch für die Frage nach dem Unterschied physikalisch isomerer Phasen hoffte ich durch die Untersuchung der krystallinischen Flüssigkeiten einiges Neue beitragen zu können.

Die Frage nach der Ursache der Verschiedenheit physikalisch isomerer Modifikationen steht in gewisser Beziehung zu der oben erörterten betr. die Ursache der Verschiedenheit zwischen krystallisierten Körpern und Flüssigkeiten. Auch hier stehen sich zwei Meinungen gegenüber: „Die chemischen in jeder Beziehung identischen Moleküle sind nach verschiedenen Gesetzen orientiert oder sie sind zu Molekularaggregaten verschiedener Grössen vereinigt.“ (Zincke, Lieb. Ann. 182, 244). Es war namentlich die zweite Annahme, die sich bis in die letzte Zeit der grösseren Beliebtheit bei Chemikern und Mineralogen zu erfreuen hatte.

So schreibt A. Naumann[1]) „man ist also genötigt, wenigstens für die in verschiedenen Krystallformen vorkommenden, für die polymorphen Körper, die Moleküle im festen Zustand aufzufassen als Molekülverbindungen nach festen, wenn auch noch unbekannten Verhältnissen einer grösseren Zahl von Gasmolekülen oder kleinstdenkbaren Molekülen.“ Einen ähnlichen Standpunkt vertritt auch O. Lehmann in seiner Molekularphysik, in der sich übrigens eine sehr vollständige Zusammenstellung der Litteratur über diesen Gegenstand findet, deren Aufzählung hier zu weit führen würde.

In neuerer Zeit macht sich eine Bewegung geltend zu gunsten der ersten Annahme und zwar veranlasst durch die Erfahrungen, die man bei der Untersuchung der isomorphen Mischkrystalle gemacht hatte. So kommt F. W. Kuester[2]) gelegentlich der Untersuchung der physikalisch isomeren Modifikationen des Hexachlor-α-keto-β-R-pentens zu dem Schlusse,[3]) dass die Verschiedenheit der krystallisierten Formen nur auf verschiedene Anordnung identischer Moleküle zurückzuführen

---

[1]) Ueber die Molekularverbindungen nach festen Verhältnissen. Heidelberg 1872, p. 53.

[2]) Ztschr. f. phys. Chem. 18, 167.

[3]) Meyer, Jahrb. Chemie 5 (1895) p. 61.

ist. Ebenso ganz neuerdings K. SCHAUM.[1]) Sie stützen sich dabei auf die Thatsache, dass die Dämpfe, die Lösungen und Schmelzflüsse physikalisch isomerer Modifikationen identisch sind.

Die vorliegende Arbeit behandelt die Vorgänge bei dem Uebergang der doppeltbrechenden Flüssigkeit in die isotrope und giebt eine Vergleichung beider Phasen bez. ihrer molekularen Oberflächenenergie, deren Temperaturcoefficient ja, wie RAMSAY und SHIELDS gezeigt haben, das Molekulargewicht flüssiger Körper zu ermitteln gestattet. Für diese Messungen wurde ein einfacher Apparat konstruiert, der die Bestimmung des Molekulargewichtes von Flüssigkeiten in sehr bequemer Weise ermöglicht. Auch eine weitere sehr scharfe Methode zur Bestimmung des Molekulargewichtes gelöster Körper wurde bei diesen Untersuchungen aufgefunden. Die Depression des Umwandlungspunktes der beiden flüssigen Phasen nach Zusatz fremder Substanzen ist ausserordentlich gross und eignet sich sehr gut zur Molekulargewichtsbestimmung an organischen Substanzen.

Das Untersuchungsmaterial.

Die Zahl der Körper, bei denen eine flüssige krystallinische Modifikation besteht, ist zur Zeit sehr gering, es sind dies das Cholesterylbenzoat, ferner die von GATTERMANN dargestellten p-Azoxyphenoläther; das p-Azoxyanisol, das p-Azoxyphenetol, sowie eine Substanz, bei welchem die Azoxygruppe einerseits mit einem Anisolrest, andererseits mit einem Phenetolrest verbunden ist.

Als Materialien für die vorliegende Abhandlung dienten mir die drei erst genannten Körper.

Das Cholesterylbenzoat wurde nach der REINITZERschen Vorschrift durch $1^1/_2$ stündiges Erhitzen von Cholesterin und Benzoesäureanhydrid auf 150—160° dargestellt und durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Benzaldehyd und nachfolgendes Waschen mit Alkohol gereinigt. Das

---

[1]) K. SCHAUM, die Arten der Isomerie; Habilitationsschrift. Marburg 1897.

so hergestellte Präparat war sehr schön krystallisiert und schmolz bei 145,5° zu der trüben Flüssigkeit, die bei 178° in die klare, vollständig farblose Modifikation überging.

Wurden grössere Mengen geschmolzen und die Schmelze dann langsam abgkühlt, so zeigte sich sowohl beim Uebergang der isotropen in die doppeltbrechende, als auch beim Festwerden die schon von Reinitzer und O. Lehmann beobachtete prächtige Farbenerscheinung in wundervollster Weise.

Das p-Azoxyanisol erhielt ich nach der Vorschrift von Gattermann und Ritschke[1]) durch Reduktion von p-Nitrophenetol — welches mir die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer und Co. in Elberfeld in liebenswürdigster Weise überliessen und denen ich daher zu grossem Danke verpflichtet bin — mit methylalkoholischem Kali, wobei eine höchst merkwürdige Verdrängung der Aethylgruppe durch die Methylgruppe stattfindet. Nach mehrmaliger Behandlung der methylalkoholischen Lösung mit Tierkohle und oftmaligem Umkrystallisieren aus Essigäther zeigte die Substanz den Schmelzpunkt 116°, den Umwandlungspunkt 135,5°.

In ganz derselben Weise wurde das p-Azoxyphenetol durch Reduktion von Nitrophenetol mit äthylalkoholischem Kali erhalten. Die gereinigte Substanz zeigte den Schmelzpunkt 134,5°, den Umwandlungspunkt 165,2°.

Dichtebestimmungen.

Zur Bestimmung der Oberflächenspannung bezw. der molekularen Oberflächenenergie der beiden flüssigen Phasen ist es notwendig die Dichten derselben zu kennen. Ich habe daher eine Reihe von Dichtemessungen an den drei genannten Körpern ausgeführt und dabei zugleich die Volumänderung, welche beim Umwandlungspunkt der doppeltbrechenden in die isotrope Flüssigkeit stattfindet, mit bestimmt. Die Dichten wurden bei verschiedenen Temperaturen untersucht, die Ausführung geschah in folgender Weise.

Ich bediente mich eines Pyknometers von ungefähr 4 cm^2 Inhalt,

---

[1]) Ber. der Deutschen Chem. Ges. 23, 1738.

an welches ein langer enger Hals angesetzt war, auf welchem sich eine mm-Skala befand. Dieses Gefäss wurde, nachdem durch Auswägen mit Quecksilber der Inhalt und der Volumwert eines Skalenteils ermittelt war, mit der festen Substanz beschickt und gewogen. Dann wurde in einem Oelbade die Substanz geschmolzen und das Pyknometer mittels eines Stopfens in dem Heizgefäss (cf. Abbildung p. 20 B.) befestigt. Das Heizgefäss, in welchem leicht verschiedene Temperaturen hergestellt werden können, wird weiter unten näher beschrieben werden.

Bei einer bestimmten Temperatur wurde der Stand der Flüssigkeit im Halse des Pyknometers abgelesen und hieraus unter Berücksichtigung der Correctionen für die Wärmeausdehnung des Gefässes, der Luftverdrängung desselben und der Gewichte und unter Rücksichtnahme auf den Meniscus der Flüssigkeit die Dichte berechnet nach der Formel:

$$s = \frac{m}{\left\{V + (a + b)v\right\}\left\{1 + \frac{T - t}{40000}\right\}}$$

wo m das Gewicht der Substanz

V das Volumen des Pyknometers bis zur Nullmarke bei der Zimmertemperatur t.

v das Volumen des Intervalles zwischen zwei Teilstrichen am Halse des Pyknometers bei t^0.

a der Teilstrich, auf welchen der Meniscus bei der Beobachtungstemperatur einsteht.

b die Correction bez. des Meniscus.

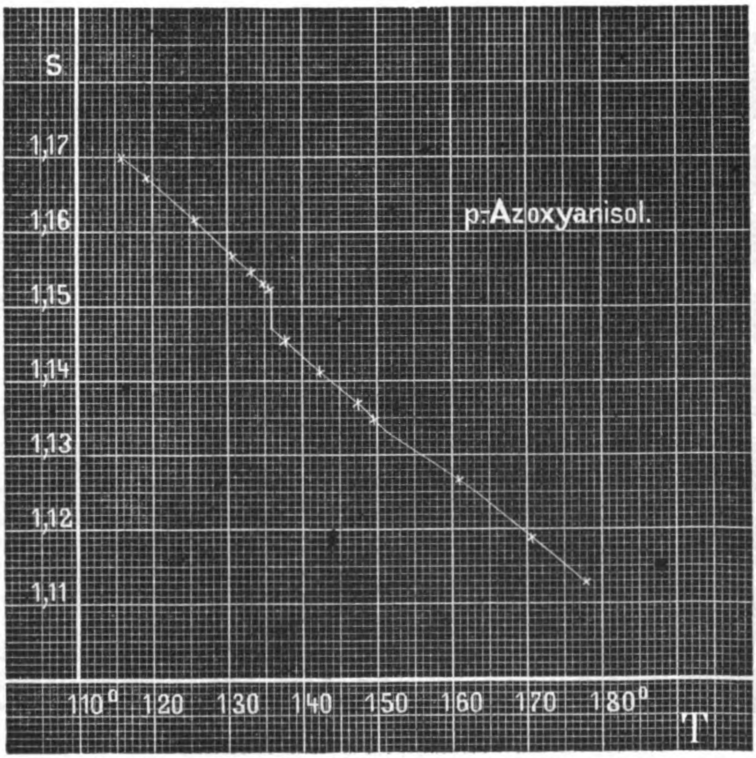
T die Beobachtungstemperatur bedeutet.

In den nun folgenden Tabellen sind die gefundenen Dichtwerte aufgeführt, welche den gezeichneten Curven zu Grunde liegen.

p-Azoxyanisol.

anisotrope Phase		isotrope Phase	
T	s	T	s
116,1	1,1697	137,2	1,1454
119,1	1,1673	142,4	1,1414
125,6	1,1621	147,3	1,1372
130,8	1,1569	149,6	1,1349
133,4	1,1549	161,2	1,1262
134,9	1,1528	170,3	1,1192
135,2	1,1525	177,7	1,1129

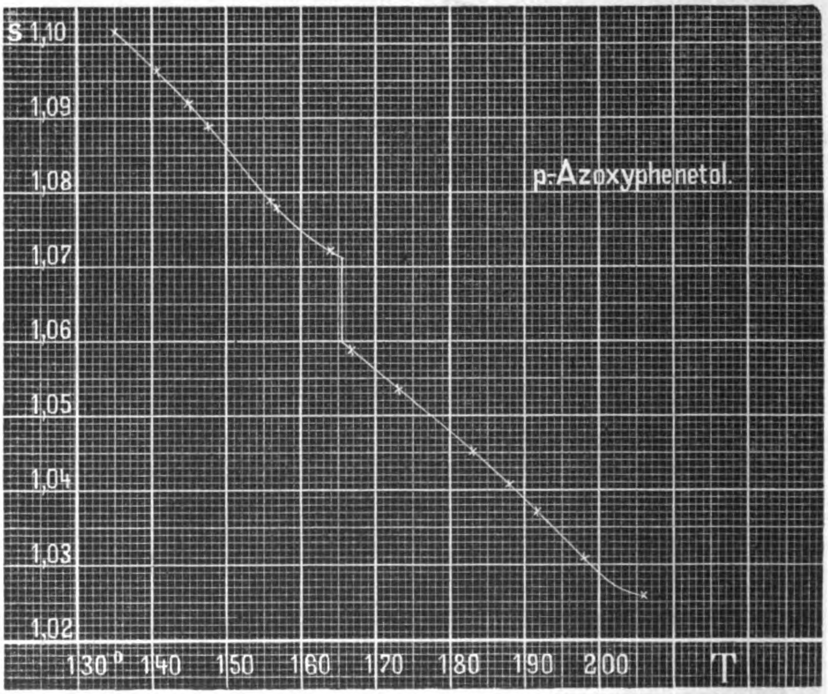
Fig. 1.



p-Azoxyphenetol.

anisotrope Phase		isotrope Phase	
T	s	T	s
135,0	1,1013	167,5	1,0589
140,6	1,0973	173,1	1,0540
145,0	1,0917	182,2	1,0455
148,0	1,0387	187,5	1,0408
155,6	1,0789	191,6	1,0369
156,4	1,0781	198,0	1,0310
163,8	1,0726	206,0	1,0265

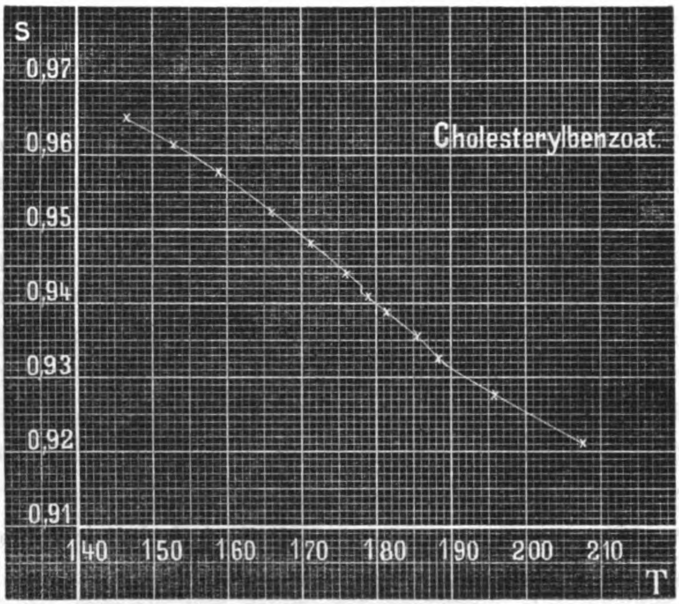
Fig. 2.



Cholesterylbenzoat.

anisotrope Phase		isotrope Phase	
T	s	T	s
146,8	0,9649	179,0	0,9408
153,2	0,9615	181,2	0,9386
159,2	0,9574	185,4	0,9354
166,0	0,9530	188,5	0,9323
171,2	0,9486	196,4	0,9274
176,0	0,9442	208,0	0,9211

Fig. 3.



Betrachten wir die Curven, welche uns die Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur darstellen, so fällt uns beim p-Azoxyanisol und beim p-Azoxyphenetol die plötzliche Veränderung auf, welche die Dichte bei einer bestimmten Temperatur erleidet, es ist dies diejenige Temperatur, bei der die doppeltbrechende Modifikation in die isotrope übergeht. Dieser Uebergang ist also mit einer nicht unbeträchtlichen Volumenzunahme verbunden.

Das spezifische Volumen wächst beim

$$\text{p-Azoxyanisol von } \frac{1}{1{,}1502} \text{ bis } \frac{1}{1{,}1452}$$

Das spezifische Volumen wächst beim

$$\text{p-Azoxyphenetol von } \frac{1}{1{,}0703} \text{ „ } \frac{1}{1{,}0585}$$

Weniger stark ausgeprägt ist dieses Verhalten beim Cholesterylbenzoat, wenn wir uns aber die Curve genauer ansehen, so können wir doch eine Aenderung bemerken; unterhalb der Umwandlungstemperatur nämlich kehrt die Curve der Abscissemasse die konkave, oberhalb derselben die konvexe Seite zu.

Molekulare Erniedrigung des Umwandlungspunktes und Umwandlungswärme.

Wie voraus zu sehen war, wird durch Auflösung fremder Substanzen in der isotropen Flüssigkeit der Umwandlungspunkt erniedrigt. Machen wir die Voraussetzung, dass bei der Umwandlung der isotropen Phase in die anisotrope die letztere rein zur Ausscheidung gelangt, ohne etwas von dem gelösten Körper zurückzuhalten, so können wir auf diesen Fall der Umwandlung offenbar die gleiche Betrachtung anwenden, wie sie VAN T'HOFF[1]) für die Schmelzpunktsveränderung angestellt hat. Die Form der Ableitung schliesst sich an die an, welche OSTWALD[2]) in seinem Lehrbuche bei der Besprechung der Beziehung zwischen Schmelzpunktserniedrigung und Schmelzwärme giebt.

Wir denken uns n Moleküle eines Stoffes aufgelöst in N Molekülen der isotropen Flüssigkeit. Die Umwandlungstemperatur des reinen Lösungsmittels sei T^0.

Wir führen einen umkehrbaren Kreisprozess aus, wir erniedrigen die Temperatur, bis die Ausscheidung der anisotropen Phase beginnt, die Erniedrigung sei $\triangle$.

Wir lassen soviel zur Ausscheidung gelangen als vorher zur Lösung eines Moleküles der Substanz gedient hatte und machen die

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. 1, 497.

[2]) Lehrb. 1, p. 759.

Annahme, dass das N gegenüber der ausgeschiedenen Menge sehr gross sei, so dass die Konzentration der übrigbleibenden isotropen Flüssigkeit durch die Ausscheidung als nicht verändert betrachtet werden kann. Durch die Ausscheidung der anisotropen Phase wird Wärme frei. Die Anzahl der ausgeschiedenen Moleküle der anisotropen Phase ist $\frac{N}{n}$. Bezeichnen wir die molekulare Umwandlungswärme mit λ, so ist die freigewordene Wärmemenge $\frac{N}{n} . \lambda$.

Jetzt trennen wir anisotrope Flüssigkeit und isotrope Lösung von einander und erwärmen beide auf T^0 und wandeln dann die anisotrope Phase wieder in die isotrope um, wobei wir die Wärmemenge $\frac{N}{n} . \lambda$ wieder zuführen müssen.

Nun handelt es sich um die Ermittelung der Arbeit, welche bei dem Kreisprozess gewonnen wird. Zu dem Zwecke bringen wir die umgewandelte Flüssigkeitsmenge, die nach unserer oben gemachten Annahme keine Substanz mehr gelöst enthält, durch eine halbdurchlässige Wand in Verbindung mit der Lösung. Die gelöste Substanz übt einen Druck auf die Wand aus, den osmotischen Druck p, und das reine Lösungsmittel wird in die Lösung hineingesaugt. Ist das Volumen derselben v, so ist die zum Hineinsaugen dieses Volumens aufgewendete Arbeit p . v.

Aus dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie folgt nun für unseren Fall:

$$p . v : \frac{N}{n} . \lambda = \triangle : T$$

Wenden wir jetzt für den Körper die allgemeine Gasgleichung an

$$p . v = R. T,$$

so folgt

$$\triangle = R . \frac{n}{N} . \frac{T^2}{\lambda}$$

oder in calorischem Masse

$$\triangle = 2 . \frac{n}{N} . \frac{T^2}{\lambda}$$

Setzen wir n gleich ein g-Molekül, nennen u die Umwandlungswärme für die Masseneinheit des Lösungsmittels und beziehen alles

auf 100 g Lösungsmittels, so erhalten wir die molekulare Depression des Umwandlungspunktes in 100 g Lösungsmittel in der Form

$$\triangle = 0{,}02 \,.\, \frac{T^2}{u}$$

hieraus ergiebt sich die Umwandlungswärme

$$u = 0{,}02 \,.\, \frac{T^2}{\triangle}.$$

Beim p-Azoxyanisol, von dem mir grössere Mengen zur Verfügung standen, habe ich diese Constanten bestimmt. Der Umwandlungspunkt lag bei mehreren Bestimmungen an sehr reinem Material bei 135,5°. Die absolute Temperatur des Punktes ist also

$$T = 273 + 137{,}12 = 408{,}5^{0}$$

Die Bestimmungen wurden ausgeführt in einem Beckmannschen Gefrierpunktsapparate. Als Thermometer wurde ein von der Phys.-Techn. Reichsanstalt geprüftes 0,1° Thermometer verwendet, da die Skala eines Beckmannschen Thermometers bei der eminenten Grösse der Depression sich als zu klein erwies. Als Abkühlungsbad diente ein Glycerinbad, dessen Temperatur auf 1 bis 2° unter dem Umwandlungspunkt gehalten wurde.

Eine abgewogene Menge p-Azoxyanisol wurde dann in dem Glasstiefel einige Grad über den Umwandlungspunkt erhitzt und darauf in den Appart eingesetzt und langsam abgekühlt. Es tritt zunächst an der Oberfläche die Bildung der trüben Modifikation auf, diese verschwindet aber beim Umrühren, man kühlt nun solange ab, bis die Trübung beim Umrühren eben stehen bleibt und liest die Temperatur ab, der Stand des Quecksilbers bleibt dabei einige Augenblicke konstant.

Dasselbe Verfahren wird nun wiederholt nach Zufügung von Substanz und die Temperatur der Umwandlung wieder abgelesen.

Die Berechnung der molekularen Depressionskonstante erfolgt nach der Formel

$$\triangle = \frac{M \,.\, L \,.\, d}{m \,.\, 100}$$

wo M das Molekulargewicht der gelösten Substanz,
m deren Gewicht,

L das Gewicht des Lösungsmittels
d die beobachtete Depression bedeutet.

Im folgenden nun sind einige solcher Bestimmungen mit indifferenten Körpern aufgeführt, ich will nur noch bemerken, dass die verwendeten Substanzen sehr rein, frisch destilliert und von konstantem Siedepunkte waren.

	L.	m.	d.	△.	u.
Oxalsäurediäthylester					
$C_6H_{10}O_4$					
M = 146	9,28	0,0461	2,60°	764,2	
	„	0,1070	5,82	754,1	
	„	0,1501	7,97	719,4	
				Mittel 745,9	4,474 cal.
Phtalsäurediäthylester					
$C_{12}H_{14}O_4$					
M = 222	9,34	0,0386	1,42	763,0	
	„	0,1012	4,02	823,7	
	„	0,1636	6,70	859,4	
				Mittel 812,9	4,110 cal.
Thymol.					
$C_{10}H_{14}O$					
M = 150.	10,19	0,0215	1,04⁶	739,1	
	„	0,0424	2,13	757,6	
	„	0,0644	3,21	756,1	
				Mittel 756,1	4,403 cal.
Carvacrol.					
$C_{10}H_{14}O$					
M = 150.	10,45	0,0368	1,80	766,9	
	„	0,0739	3,61	765,8	
				Mittel 766,3	4,355 cal,
Carvol.					
$C_{10}H_{14}O$					
M = 150.	9,80	0,0337	1,72	745,2	
	„	0,0662	3,31	734,8	
	„	0,1143	5,74	738,2	
				Mittel 734,4	4,514 cal.

Als Hauptmittel ergiebt sich hieraus für die molekulare Depression des Umwandlungspunktes

$$\triangle = 763,9$$

und die Umwandlungswärme zu

$$u = 4,37 \text{ cal.}$$

Es giebt aber auch Körper, bei denen die Beobachtungen stark abweichende Resultate für die Depressionskonstante geben z. B. der Salicylsäuremethylester.

Salicylsäuremethylester	L.	m.	d.	△.
$C_8 H_8 O_3$	10,65	0,6999	2,72°	629,9
M = 152.		0,1503	5,65	608,4
		0,1951	7,52	599,1
			Mittel	612,1

Die Depressionen sind also zu klein, dieses Verhalten kann durch zwei Ursachen bedingt sein, entweder bildet der Salicylsäuremethylester in der Lösung komplexe Moleküle oder aber er wird zum Teil durch die ausgeschiedene anisotrope Flüssigkeit gelöst und dann läge hier eine Erscheinung vor, die ihr Analogon hat in der Ausscheidung fester Lösung beim Frieren.

Die beiden Phasen bilden in diesem Falle zwei mit einander nicht mischbare Flüssigkeiten, zwischen denen sich der gelöste Körper nach einem gewissen durch seine Natur bedingten, von der Konzentration unabhängigen Verhältnis verteilt. Von der Grösse dieses Verhältnisses wird die Depression des Umwandlungspunktes mit beeinflusst.

Das beschriebene Verfahren lässt sich nun natürlich auch umkehren und benutzen zur Bestimmung noch unbekannter Molekulargewichte von gelösten Stoffen und es dürfte sich diese Methode bei der bedeutenden Grösse der Depressionskonstante sehr empfehlen. Die Berechnung geschieht nach der Formel

$$M = \frac{763,9 \,.\, m \,.\, 100}{L \,.\, d}$$

Das p-Azoxyanisol ist leicht zugänglich, denn das Ausgangsmaterial dafür, das p-Nitrophenetol, wird in der Technik im Grossen zur Herstellung des Phenacetins bereitet.

Auch einige andere Erscheinungen, welche die Theorie für die Umwandlungspunkte fordert, kann man bei dem Uebergang der isotropen in die trübe „anisotrope“ Phase beobachten. Herr Prof. LEHMANN teilte mir brieflich mit, dass er schon vor einiger Zeit einen Apparat konstruiert habe, der die Aenderung des Uebergangspunktes durch Druck leicht zu beobachten gestattet.

Molekulare Oberflächenenergie.

Vor einigen Jahren veröffentlichten RAMSAY[1]) und SHIELDS eine grosse Zahl von Bestimmungen des Molekulargewichts flüssiger Körper. Sie gingen dabei aus von der Thatsache, dass sich die Beziehung zwischen der scheinbaren molekularen Oberflächenenergie — der Differenz zwischen der molekularen Oberflächenenergie der Flüssigkeit und der des gesättigten Dampfes — und der Temperatur darstellen lässt durch die lineare Gleichung

$$\gamma \,.\, (M \,.\, v)^{\frac{2}{3}} = k\,(\tau - d)$$

und zwar gilt diese Gleichung für eine sehr grosse Anzahl von Flüssigkeiten; es bedeutet darin

γ die Oberflächenspannung in Dynen,
$(M\,.\,v)^{\frac{2}{3}}$ die molekulare Oberfläche in cm^2
k eine Konstante
τ die vom kritischen Punkt abwärts gezählte Temperatur
d eine Correctionsgrösse von nahe 5^0, welche von τ abgezogen werden muss.

Die Konstante k, der Temperaturcoefficient der molekularen Oberflächenenergie ist für eine grosse Zahl von Flüssigkeiten gleich und nahe 2,12. Es finden sich jedoch auch Ausnahmen, wo k kleiner ist als der angegebene Wert und hauptsächlich sind das solche Flüssigkeiten, die wie die Fettsäuren und Alkohole auch im gasförmigen und gelösten Zustand die Tendenz zeigen komplexe Moleküle zu bilden.

Diese anomalen Fälle lassen sich aber durch folgende Gleichung, die von J. ROSE-JNNES[2]) aufgestellt ist, darstellen

---

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. 12, 433.

[2]) Ztschr. f. phys. Chem. 15, 111.

$$\gamma \, . \, (M \, . \, v)^{\frac{2}{3}} = \frac{k \, . \, (\tau - d)}{1 + \mu \, . \, \tau}, \tag{1}$$

wo μ eine für die betreffende Substanz charakteristische Konstante bedeutet.

Ramsay ermittelt den Associationsgrad nun auf folgende Weise. Er nimmt an, dass die Flüssigkeit aus komplexen Molekülen bestehe und x eine Zahl ist, welche angiebt wie viel chemische Moleküle zu einem Molekülaggregat vereinigt sind, dann ist

$$\gamma \, . \, (x \, . \, M \, . \, v)^{\frac{2}{3}} = 2{,}121 \, (\tau - d)$$

hieraus folgt

$$\gamma \, . \, (M \, . \, v)^{\frac{2}{3}} = \frac{2{,}121 \, . \, (\tau - d)}{x^{\frac{2}{3}}}$$

hieraus und aus Gleichung 1.) ergiebt sich dann

$$\frac{k}{1 + \mu \, . \, \tau} = \frac{2{,}121}{x^{\frac{2}{3}}}$$

oder

$$x = \left\{ \frac{2{,}121}{k} \, . \, (1 + \mu \, . \, \tau) \right\}^{\frac{3}{2}}.$$

Zur Berechnung von x ist also erforderlich die Kenntniss von k, μ und τ. τ war die von der kritischen Temperatur abwärts gezählte Temperatur. Bezeichnen wir mit T den kritischen Punkt mit t die Beobachtungstemperatur, so ist

$$\tau = T - t$$

wir müssen also auch die kritische Temperatur kennen. Diese ist natürlich nicht immer bestimmbar. Häufig kommt es jedoch nur darauf an, zu wissen, ist die Flüssigkeit stark, schwach oder gar nicht associirt und über diese Frage geben uns schon die Werte von k Aufschluss, ein Mass dafür ist die Abweichung von dem Werte $k = 2{,}12$. Es ist

$$k = \frac{\gamma_1 \, (M \, . \, v_1)^{\frac{2}{3}} - \gamma_2 \, (M \, . \, v_2)^{\frac{2}{3}}}{t_2 - t_1}.$$

Diese Methode der Molekulargewichtsbestimmung hängt auf das engste zusammen mit der van der Waals'schen Theorie der übereinstimmenden Zustände und diese gilt natürlich nur für die isotropen Flüssigkeiten. Wenn es nun auch nicht zulässig ist, diese Anschauungen ohne weiteres auf die krystallinischen Flüssigkeiten zu übertragen, so war es doch immerhin interessant die molekularen Oberflächenenergieen der beiden Flüssigkeitsarten mit einander zu vergleichen.

Und ich glaube, der Schluss ist nicht zu gewagt: „Sind die molekularen Oberflächenenergieen der beiden Flüssigkeitsarten sowie ihre Temperaturcoefficienten nicht stark von einander verschieden, so können auch die Molekulargewichte in beiden Phasen nicht erheblich von einander abweichen.“

Um die Grösse $\gamma . (M . v)^{\frac{2}{3}}$, die molekulare Oberflächenenergie, zu ermitteln, müssen wir die Grössen γ und v bestimmen. Das spezifische Volumen v erhält man einfach durch die Beziehung

$$v = \frac{1}{s},$$

wo s die Dichte bedeutet. Die Oberflächenspannung γ wird berechnet aus der capillaren Steighöhe nach der Gleichung

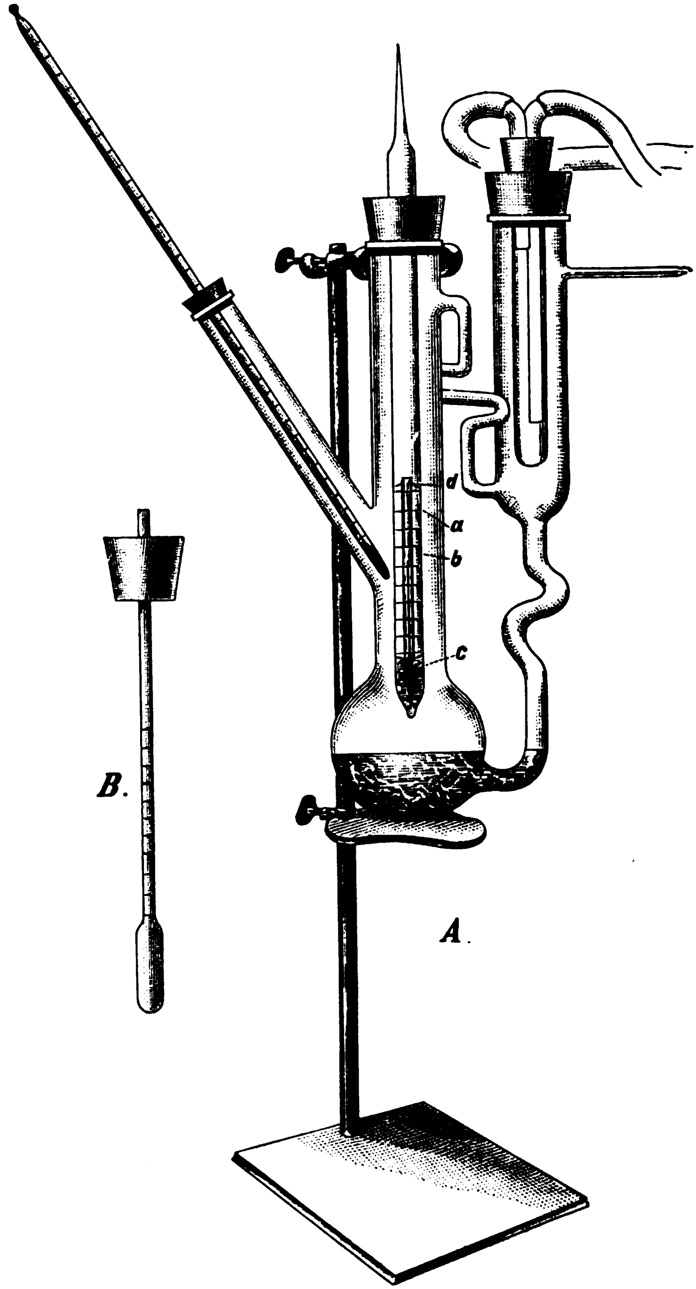
$$\gamma = \frac{1}{2} . g . r . h . (s - \sigma)$$

wo g die Beschleunigung der Schwere
r den Radius der Capillare
h die Steighöhe
s die Dichte der Flüssigkeit
σ die Dichte des Gases über der Flüssigkeit bedeutet.

Die letztere Grösse können wir für unsere Körper vernachlässigen, da sie sehr schwer flüchtig sind. Für die Beobachtung der Steighöhe wählte ich eine Anordnung der Apparate, die der Ramsayschen ähnlich ist, aber das Kathetometer entbehrlich macht und weit bequemer zu handhaben ist.

Der Apparat (cf. Abbildung Fig. 4 A) besteht aus dem Beobachtungsrohr und dem Heizgefäss. Das Beobachtungsrohr (b) wurde aus einem Stück Barometerrohr gefertigt und auf der unteren Hälfte mit einer Millimeterteilung (a) versehen. In dieses Rohr nun wurde nach erfolgter Reinigung mit Chromsäuregemisch, Wasser und Alkohol und nach sorgfältigem Trocknen die feste Substanz gebracht. Dieselbe wurde dann zusammengeschmolzen und wieder zum Erstarren gebracht. Hierauf erfolgte die Einführung des Capillarröhrchens, dem ich dieselbe Gestalt gab wie Ramsay, sie hat sich vorzüglich bewährt. Die Einrichtung desselben ist aus der Abbildung ohne weiteres zu ersehen. An dem

Fig. 4.



unterenEnde ist eine Erweiterung mit seitlicher Oeffnung (c) geblasen, die die Kommunikation des Inneren der Capillare mit der äusseren Flüssigkeit herstellt. Die Röhrchen waren aus einer grossen Anzahl von Thermometercapillaren ausgesucht und sehr gleichmässig im Kaliber. Die Bestimmung des Durchmessers erfolgte durch Auswägen mit Quecksilber. Zur Reinigung wurden nach einander Chromsäuregemisch, Wasser und Alkohol durchgesaugt und schliesslich das Röhrchen durch Durchsaugen warmer Luft getrocknet. Ein kleines Dreieck von Platindraht (d) sorgte für die senkrechte Stellung der Capillare in dem Rohr.

Für Versuche mit durchsichtigen Flüssigkeiten kann man sich auch einer anderen Anordnung bedienen. Die RAMSAY'sche Capillare wird mit einem feinen Platindraht auf eine Milchglasskala, etwa die Skala eines zerbrochenen Thermometers, die zuvor mit einem Millimetermass verglichen wurde, festgebunden und dann in das Rohr eingefügt, das dann natürlich keine Teilung braucht.

Dieses Rohr, so vorbereitet, wurde an die Luftpumpe angeschlossen und so weit als möglich evacuiert. Während dieses Prozesses erwärmte ich den oberen Teil sowie das Capillarröhrchen stark, so dass alle etwa noch vorhandene Feuchtigkeit völlig entfernt wurde. Schliesslich schmolz ich das evacuierte Rohr zu.

Das Heizgefäss[1]) besteht aus einem Siedekolben mit weitem Hals und seitlichem Ansatz zur Aufnahme des Thermometers, sowie einer Rückflussvorrichtung, deren Einrichtung aus der Abbildung zu ersehen ist. Die Röhren, welche die Verbindung des Kühlers mit dem Gefäss herstellen, sind mehrere Male hin- und hergeführt und wirken als Federn, welche beim Erwärmen des Gefässes nachgeben und das Springen an den Ansatzstellen verhindern. Durch den seitlichen Stutzen am Kühler konnte das Gefäss an eine künstliche Atmosphäre, eine grosse Glaskugel von mehreren Litern Inhalt, welche mit einer Wasserstrahlpumpe und einem Manometer in Verbindung stand, ausgeschlossen werden.

In dieses mit Heizflüssigkeit — ich verwendete als solche Brombenzol, Anilin, Phenetol und Salicylsäuremethylester — und Füllmaterial

[1]) Die Glasapparate wurden in der Glasbläserei JUFFA'S Ww. Nachfg. in Halle a. S. Geiststrasse angefertigt und sind zu billigem Preise von derselben zu beziehen.

meist Zinngranalien, beschickte Gefäss wurde dann das Beobachtungsrohr mit einem Stopfen luftdicht eingesetzt, wie die Figur zeigt. Zum Schutze gegen äussere Abkühlung wurde das Heizgefäss in Asbestpapier eingewickelt, an den Stellen, wo beobachtet werden sollte, befanden sich Ausschnitte in demselben.

War die Heizflüssigkeit zum Sieden gekommen, so schmolz die Substanz in dem Rohre, die Capillare sank in die geschmolzene Masse und füllte sich dabei, ohne dass störende Bläschen aufgetreten wären, bis der geschmolzene Körper den Stand erreicht hatte, der seiner Oberflächenspannung entsprach. Die capillare Steighöhe, die Differenz zwischen den Niveau der Flüssigkeit im Rohre und in der Capillare, wurde mittels eines Fernrohres abgelesen, um parallaktische Fehler zu vermeiden.

Diese Ablesungen wurden für jede untersuchte Flüssigkeit bei vier verschiedenen Temperaturen vorgenommen und zwar je zwei bei der anisotropen und bei der isotropen Modifikation. Die verschiedenen Temperaturen wurden erzielt, indem die Heizflüssigkeit unter verschiedenen Drucken zum Sieden gebracht wurde, sie konnten für lange Zeit auf 0,1 bis 0,2° konstant gehalten werden.

Natürlich hatte ich mich vorher überzeugt, dass ich bei meiner Anordnung der Apparate dieselben Resultate erhielt wie RAMSAY. Es sei hier eine Bestimmung für Essigäther aufgeführt.

Essigäther $C_4H_8O_2$ (M = 88).

t.	h.	s.	r.	g.	γ. in Dynen	$\gamma.(M.v)^{\frac{2}{3}}$ in Erg.	k
17,6	3,56	0,9036	0,01406	981,1	22,17	472,9	2,095
46,3	3,17	0,8683			18,99	412,7	

Die Theorie fordert den Wert 2,121 RAMSAY fand für k 2,226.

Es folgen nun die Beobachtungen für die krystallinischen Flüssigkeiten und für die zugehörigen isotropen Phasen.

p-Azoxyanisol $C_{14}H_{14}N_2O_3$ (M = 258).

	t.	h.	s.	r.	g.	γ. in Dynen	$\gamma.(M.v)^{\frac{2}{3}}$ in Erg.	k.
anisotrop	117,4	4,60	1,1687	0,01406	981,1	37,09	1354	2,160
	133,6	4,50	1,1544			35,82	1319	
isotrop	137,2	4,48	1,1454			35,38	1310	2,281
	157,8	4,34	1,1290			33,78	1263	

p-Azoxyphenetol $C_{16}H_{18}N_2O_3$ (M = 286).

	t.	h.	s.	r.	g.	γ. in Dynen	$(\gamma . M . v)^{\frac{2}{3}}$ in Erg.	k.
anisotrop	134,9	4,05	1,1015	0,01406	981,1	30,77	1252	2,384
	165,1	3,85	1,0712			28,44	1180	
isotrop	169,4	3,85	1,0567			28,06	1174	2,430
	183,8	3,75	1,0443			27,01	1139	

Cholesterylbenzoat $C_{34}H_{50}O_2$ (M = 490).

	t.	h.	s.	r.	g.	γ. in Dynen	$\gamma . (M . v)^{\frac{2}{3}}$ in Erg.	k.
anisotrop	147,4	3,41	0,9645	0,01440	981,1	23,84	1479	0,068
	177,2	3,43	0,9432			22,86	1477	
isotrop	181,4	3,44	0,9335			22,69	1477	1,551
	210,2	3,36	0,9200			21,84	1435	

Wir sehen also, dass beim p-Azoxyanisol und beim p-Azoxyphenetol ein grosser Unterschied zwischen der molekularen Obenflächenenergie und ihrem Temperaturcoefficienten nicht besteht. Beide haben, wie der Wert für k zeigt, in der isotropen Phase das einfache Molekulargewicht, also wahrscheinlich auch in der anisotropen.

Etwas anders liegt die Sache beim Cholesterylbenzoat, dort haben wir ohne jeden Zweifel Verschiedenheiten in dem Molekulargewicht der beiden Phasen. Schon bei der isotropen Modifikation haben wir beträchtliche Association, die bei der anisotropen noch viel stärker ist.

Bei der letzteren zeigt sich die merkwürdige Erscheinung, dass die capillare Steighöhe mit der Temperatur zunimmt und ich schloss daher zuerst auf irgend welche Fehler bei der Ausführung der Untersuchung. Ich operierte dann mit anderen Capillaren, verwendete nochmals auf das sorgfältigste gereinigte Präparate, fand aber stets wieder das gleiche Verhalten. Man kann dasselbe aber begreifen, wenn die molekulare Oberflächenenergie nahe konstant bleibt; dann muss, wenn die Dichte abnimmt, die Steighöhe wachsen. Haben wir

$$\gamma . (M . v)^{\frac{2}{3}} = \frac{1}{2} . g . r . h . s^{\frac{1}{3}} . M^{\frac{2}{3}} = \text{konst.}$$

so muss, da die übrigen Grössen Konstanten sind h mit abnehmendem s zunehmen.

Schluss.

Unsere Beobachtungen führen dazu, anzunehmen, dass die Doppelbrechung der krystallinischen Flüssigkeiten nicht wie Lehmann[1]) meint, durch Aggregation von chemischen oder Gasmolekülen hervorgerufen wird, sie zeigen, dass das Molekulargewicht bei krystallisierten Körpern nicht notwendig komplizierter zu sein braucht als bei gewöhnlichen Flüssigkeiten und bei Gasen. Wir kommen da auf einem prinzipiell ganz anderen Wege zu denselben Resultaten, die Küster und Fock aus den Untersuchungen an isomorphen Mischungen gewonnen haben.

Und auch bez. der Frage nach der Ursachen der Verschiedenheit der physikalisch isomeren Modifikationen müssen wir sagen, dass diese Ursache nicht in der verschiedenen Grösse der physikalischen Moleküle zu suchen ist.

Leider ist der Temperaturbereich, innerhalb dessen die krystallinischen Flüssigkeiten stabil sind, ein sehr kleiner, so dass es nicht möglich ist, den Verlauf der Kurve der molekularen Oberflächenenergie zu ermitteln und die Funktion zu bestimmen, die deren Abhängigkeit von der Temperatur darstellt. Wir können nur angeben, dass die molekulare Oberflächenenergie mit der Temperatur abnimmt. Denken wir uns nun die Kurve über den Umwandlungspunkt hinaus fortgesetzt, so werden wir auf derselben schliesslich einmal zu einem Punkte gelangen, wo die scheinbare molekulare Oberflächenenergie — die Differenzen zwischen Oberflächenenergie von krystallinischer Flüssigkeit und ihrem gesättigten Dampf — in derselben Weise gleich Null wird, wie es bei den isotropen Flüssigkeiten geschieht. Es ist dies ein kritischer Punkt.

Wir können aber noch weiter gehen; wir denken uns auch die molekularen Oberflächenenergieen der festen Phase für alle Temperaturen bestimmt, auch hier gelangen wir in gleicher Weise zu einem kritischen Punkt, einer Temperatur, bei der fester Körper und Dampf identisch werden. In gleicher Weise können wir jeder physikalisch isomeren Modifikation, die man ja als besondere Aggregatzustände betrachten muss, einen solchen kritischen Punkt zuordnen und es

---

[1]) Wied. Ann. 40, 422.

ist nicht unmöglich, dass diese Punkte, die man ja extrapolieren kann, wenn man den Verlauf der Kurve innerhalb eines grösseren Temperaturintervalles kennt, vielleicht einmal dazu führen werden, die analytischen Beziehungen aufzudecken, die die verschiedenen Zustände eines Körpers mit einander verknüpfen.

Auch auf einem ganz anderen Wege gelangt man zu denselben Schlüssen, so hat PLANCK[1]) in einer theoretischen Untersuchung „Verdampfen, Schmelzen und Sublimieren" auf diese Punkte hingewiesen. Er wurde dazu geführt durch thermodynamische Betrachtungen und vermochte sogar die Existenzbedingungen dieser Punkte anzugeben.

Die vorstehende Arbeit ist im chemischen Institut der Universität Halle ausgeführt, und es sollen die Untersuchungen noch nach einigen anderen Richtungen hin fortgesetzt werden.

---

[1]) Wied. Ann. 15, 471.

Druck von Ehrhardt Karras, Halle a. S.